

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-69520

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/28	102	6122-4F		
1/02		6617-4F		
7/02		7188-4F		
27/06		7258-4F		
		7445-3E	B 6 5 D 1/00	B
			審査請求 未請求 請求項の数 7(全 10 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-263086

(22)出願日 平成3年(1991)9月12日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 森田 滋行

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 松本 淳一

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 積層体、蓋材および容器

(57)【要約】

【構成】ポリエステル溶媒溶液 (A) を固形分で100重量部と、反応性イソシアネート系化合物 (B) を0.5~2.0重量部よりなる組成物 (C) 層と、EVOH (D) 層とよりなる積層体、および紙、セルロース系フィルム、熱可塑性樹脂、金属蒸着熱可塑性樹脂、金属蒸着セルロース系フィルム、金属蒸着紙および金属箔より選ばれた少なくとも1種よりなる基材 (E) と前記積層体とよりなり、(E) / (D) / (C) の構成を有する積層体。

【効果】本発明の積層体は、易開封性、内容物の保存性、透視性を兼備え、安価な蓋材および容器に有効である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルの溶媒溶液(A)を固形分で100重量部と、反応性イソシアネート系化合物(B)を0.5~20重量部よりなる組成物(C)層と、エチレン含有量20~65モル%、ビニルエステル成分のけん化度90モル%以上のエチレン-ビニルエステル共重合体けん化物(D)層とよりなる積層体。

【請求項2】 エチレン-ビニルエステル共重合体けん化物(D)層が、エチレン含有量が異なる2種以上のエチレン-ビニルエステル共重合体けん化物であり、かつ各々がエチレン含有量20~65モル%、ビニルエステル成分のけん化度90モル%以上のエチレン-ビニルエステル共重合体けん化物の複数層である請求項1記載の積層体。

【請求項3】 紙、セルロース系フィルム、熱可塑性樹脂、金属蒸着熱可塑性樹脂、金属蒸着セルロース系フィルム、金属蒸着紙および金属箔より選ばれた少なくとも1種よりなる基材(E)と、請求項1または2記載の積層体とよりなり、(E)／(D)／(C)の構成を有する積層体。

【請求項4】 請求項3記載の積層体よりなる蓋材。

【請求項5】 熱可塑性樹脂、金属およびガラスより選ばれた少なくとも1種よりなる容器と、請求項4記載の蓋材とよりなり、該蓋材の(C)層と該容器を該容器の開口部周縁部分にてシールしてなる密封容器。

【請求項6】 請求項3記載の積層体よりなる成形容器。

【請求項7】 紙、セルロース系フィルム、熱可塑性樹脂、金属蒸着熱可塑性樹脂、金属蒸着セルロース系フィルム、金属蒸着紙および金属箔より選ばれた少なくとも1種よりなる蓋材と、請求項6記載の成形容器とよりなり、該蓋材と該成形容器の開口部周縁部分にてシールしてなる密封容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、易開封性、内容物の保存性および透視性に優れ、かつ安価な積層体、蓋材および容器に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、易開封性を有する蓋剤は多数紹介されているが、例えばポリプロピレンより成る容器とヒートシールされる蓋材の最内層には、ポリプロピレンを主成分とし、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンやエチレン-酢酸ビニル共重合体等をブレンドし、シーラントの凝集力を低下させる方法やポリプロピレンにタルク等の無機フィラーを充填させる方法が採用されている。しかしこれ等の方法では、移送中には十分な接着力を有し、かつ開封時には容易に開封できるという相反する特性を兼備えた易開封性は未だ十分なものでない。

【0003】 特開昭60-239233号公報には、塩化ビニル成分を60~99モル%および酢酸ビニルおよび、または(メタ)アクリル酸エステルを40~1モル%含む塩化ビニル系共重合体層(A)と、イソシアネート基を含む反応型ポリウレタン系高分子層(B)とから成り、該混合割合(重量)がA／B=2／3~6である接着剤層で被覆された、エチレン含有量20~60モル%、酢酸ビニル成分のけん化度95%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物からなる、熱ラミネーション用フィルムについて述べられている。また特開昭60-242053号公報には、エチレン含有量20~60モル%、酢酸ビニル成分のけん化度95%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(A)、イソシアネート基を含む反応型ポリウレタン系高分子層(B)および塩化ビニル成分を60~99モル%および酢酸ビニルおよび、または(メタ)アクリル酸エステルを40~1モル%含む塩化ビニル系共重合体層(C)を有し、かつA／B／Cの構成からなる、熱ラミネーション用複合フィルムについて述べられている。しかしこれ等公報にはポリエステル系重合体に関する記述が無い。

【0004】 実開平2-39973号公報には、内面がハイバリアー性プラスチック層1Aであり、その内側にポリオレフィン層1Bを有する積層材1を、フランジ部3を有するカップ状に成形したものを容器本体3とし、これに蓋体4をヒートシールしてなる容器であって、蓋体4を上記ハイバリアー性プラスチック層1Aを貫いてポリオレフィン層1Bに到達するヒートシールにより密封したことを特徴とするハイバリアー性イージオープニング容器について述べられている。しかし該公報にもポリエステル系重合体に関する記述が無く、ハイバリアー性プラスチックは、ポリアクリロニトリルであり、エチレン-ビニルエステル共重合体けん化物に関する物ではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上述べたように、移送中には十分な接着力を有し、かつ開封時には容易に開封できるという相反する特性を兼備えた易開封性蓋材は未だ十分なものがなく、かかる特性を兼備えかつ、透視性に優れた易開封性蓋材の開発が長年望まれていた。また易開封性とガスバリアー性の両方を満足させるためには易開封性を有する樹脂とガスバリアー性を有する樹脂ないし金属箔を積層する必要があり、したがってコスト的に不利でありそのコスト低下が望まれていた。なお易開封性とは、JIS Z 0238では0.3~0.6 kgf/15mmと規定されているが、ここでは業界で多用されている圧力2kg/cm²、時間1秒の条件で熱封締し、180度剥離で、剥離速度300mm/分の条件で測定した値が、600~1500g、15mm幅をいう。

【0006】 本発明は上記のような従来技術の欠点を解

消するために創案されたものであり、易開封性、内容物の保存性、透視性を兼備え、安価な積層体、特に蓋材および容器を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決する為の手段】上記目的は、ポリエステルの溶媒溶液（A）を固形分で100重量部と、反応性イソシアネート系化合物（B）を0.5～20重量部よりなる組成物（C）層と、エチレン含有量20～65モル%、ビニルエステル成分のけん化度90モル%以上のエチレン-ビニルエステル共重合体けん化物（以下EVOHと略称する）（D）層との積層体、さらにはこの積層体と、紙、セルロース系フィルム、熱可塑性樹脂、金属蒸着熱可塑性樹脂、セルロース系フィルムおよび紙、および金属箔より選ばれた少なくとも1種よりなる基材（E）とよりなり、（E）／（D）／（C）の構成を有する積層体を提供することによって達成される。

【0008】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明において、ポリエステルの溶媒溶液（A）とは、加熱された溶媒にポリエステルを溶解の後20℃に冷却することにより得られる固形分濃度10重量%以上、好ましくは15重量%以上の溶液である。なお溶媒としては、メチルエチルケトン、酢酸エチルエステル、テトラヒドロフラン、トルエンより選ばれた单一溶媒または2種以上の混合溶媒が好適に使用されるが、本発明を阻害しない範囲で、これらの溶剤にアセトン、メチルブチルケトン、酢酸メチルエステル、酢酸ブチルエステル、ベンゼン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等の溶剤を添加して使用しても良い。

【0009】この様なポリエステルの溶媒溶液（A）の固形分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-ブロバンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ヘンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-ブロパン、トリメチロールブロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール成分と、パラヒドロキシ安息香酸、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸成分と、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ピメリジン酸、テレフタール酸、イソフタール酸、フタール酸、1,5-ナフタリンジカルボン酸、2,5-ナフタリンジカルボン酸等の多価カルボン酸およびそのエステル成分を原料として得られるポリエステル等があげられるが、多価アルコール成分としては、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカン

ジオール、1,12-ドデカンジオール等の長鎖脂肪族ジオールが好ましく、多価カルボン酸成分としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタール酸、イソフタール酸等が好ましく、2種以上の当該ポリエステルの組成物であっても良い。

【0010】これ等のポリエステルの溶媒溶液（A）の固形分には、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、テトラメチレンジアミン、エチレンジアミン、メタキシリレンジアミン等のジアミン成分や、δ-バレロラクトム、ε-カプロラクトム、ω-ラウロラクトム、ω-アミノウンデカン酸、ω-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸成分や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール成分や、トルイレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート成分等を共重合させていてもよい。

【0011】また、該ポリエステルの溶媒溶液（A）の固形分には粘着付与剤やワックス類を配合していても良い。粘着付与剤としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油等のロジン類、およびそれらを水素添加、不均化、二量化、エステル化等により変性した変性ロジン類、α-ビネン重合体、β-ビネン重合体、ジベンテン重合体、テルベン-フェノール共重合体、α-ビネン-フェノール共重合体等のビネン樹脂類、1-ブテン、イソブチレン、ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソブレン、ピベリレン等のC4～C5のモノおよびジオレフィンを主成分とする重合体等の脂肪族系樹脂類、スペントC4～C5蒸分中のジエン成分を環化二量化後重合させた樹脂、芳香族炭化水素樹脂を核内水添した樹脂等の脂環族系樹脂類、ビニルトルエン、インデン、α-メチルスチレン等のC9～C10のビニル芳香族炭化水素を主成分とした重合体である芳香族系樹脂類、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、イソプロペニルトルエン等の重合体であるスチレン系樹脂類、クロマシ-インデン系等の石油樹脂類等があげられ、必要に応じ（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸や、マレイン酸エステル等でグラフト重合変性させていても良い。

【0012】ワックス類としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子量ポリエチレンワックス等があげられる。

【0013】本発明において、反応性イソシアネート系化合物（B）とは、分子中に3個以上のイソシアネート基を有する化合物のことであり、トリメチロールブロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等に代表される

3個以上の水酸基を有する化合物の水酸基のすべてをトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等でウレタン化させた化合物があげられる。

【0014】本発明において、組成物(C)の配合割合は、ポリエステルの溶媒溶液(A)を固形分で100重量部に対し、反応性イソシアネート系化合物(B)を0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部が、本発明に好適に用いられる。反応性イソシアネート系化合物(B)が0.5重量部未満では、EVOH(D)層と組成物(C)との接着力が十分でなく、満足なヒートシール強度が得られない。一方、20重量部を越えるとEVOH(D)層に組成物(C)をコーティングし、エージングした時にブロッキングが起こり易く、しかも満足なヒートシール強度も得られない。

【0015】本発明において、EVOH(D)層に組成物(C)の溶液をコーティングする事が重要である。ポリエステルの溶媒溶液(A)の固形分と反応性イソシアネート系化合物(B)を加熱溶融混合した物を、EVOH(D)層に溶融押出コーティングした積層体では、満足なヒートシール強度が得られない。またEVOH

(D)層に組成物(C)の溶液をコーティングする場合、ポリエステルの溶媒溶液(A)と反応性イソシアネート系化合物(B)を混合して1日以内に使用することが好適である。混合後日数が経過した組成物では、組成物(C)とEVOH(D)層との接着力は十分でなく、満足なヒートシール強度が得られない事がある。またコーティング後は、速やかに乾燥し、更に40℃で1日以上、好ましくは3日以上放置し、EVOH(D)やポリエステルの溶媒溶液(A)の固形分に含まれる水酸基と、反応性イソシアネート系化合物(B)とを反応させる事が望ましい。

【0016】また、組成物(C)には、本発明を阻害しない範囲で、酸化防止剤、色剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、帯電防止剤、可塑剤、架橋剤、無機充填剤、無機乾燥剤等の各種添加剤を配合してもよい。

【0017】本発明において、EVOH(D)とは、エチレンとビニルエステルを、メタノールやt-ブタノールやジメチルスルホキシド等の溶剤中で、加圧下で過酸化ベンゾイル、アソビスイソブチロニトリル等の重合開始剤を用い公知の方法で重合させ、続いて酸、またはアルカリ触媒でけん化して得られる物である。ビニルエステルとしては、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、バーサチック酸ビニルエステル、ビバリン酸ビニルエステルの脂肪酸ビニルエステル等があげられ、また芳香族カルボン酸ビニルエステル等も使用可能

であるが、価格の点から酢酸ビニルエステルが、またガスバリアー性の点からビバリン酸ビニルエステルが好ましい。EVOH(D)のエチレン含有量は20~65モル%、好ましくは20~50モル%、ビニルエステル成分のけん化度は90モル%以上、好ましくは95モル%以上である。EVOH(D)層は二軸延伸されていても良いし、無延伸であっても良い。エチレン含有量が20モル%未満では、高湿度時のガスバリアー性が低下し、65モル%を越えると十分なガスバリアー性が得られない。一方、けん化度が90モル%未満は、高湿度時のガスバリアー性が低下するだけでなく、EVOH(D)の熱安定性が悪化し、得られる膜面にゲルが発生しやすい。

【0018】また、EVOH(D)には更に少量のプロピレン、イソブテン、4-メチルベンテン-1、ヘキセン、オクテン等のα-オレフィン、イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物、ビニルトリメトキシラン等のビニルシラン系化合物、不飽和スルホン酸、その塩、アルキルチオール類等の共重合成分を含んでいても差支えない。

【0019】また、EVOH(D)はエチレン含有量の異なる2種類以上のEVOHの混合物であってもよく、また、重合度やけん化度の異なる2種類以上のEVOHの混合物であってもよい。さらに、エチレン含有量と重合度やけん化度が共に異なっていてもよい。

【0020】さらにまた、EVOH(D)層が、エチレン含有量が異なる2種以上のEVOHの複数層であっても良い。このような場合には、内容物の水分活性値を100倍した値と保存環境の相対湿度値を比べ、値の小さい方にエチレン含有量の小さいEVOHを配置した方が、包材のガスバリアー性は良好となる。EVOHの多層体は、すべての層が二軸延伸されていても良いし、特定の層だけが二軸延伸されていても良いし、さらにすべての層が無延伸であっても良い。

【0021】また、EVOHには、本発明を阻害しない範囲で、酸化防止剤、色剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、帯電防止剤、可塑剤、硼酸等の架橋剤、無機充填剤、無機乾燥剤等の各種添加剤、ポリアミド、ポリオレフィン、高吸水性樹脂等の各種樹脂を配合してもよい。

【0022】本発明において、組成物(C)と、EVOH(D)層とよりなる積層体のそれぞれの厚みは、コストや目標とする易開封性のヒートシール強度により種々選択可能であるが、組成物(C)は0.1~30μm、EVOH(D)層は1~100μmが好適である。

【0023】本発明において、基材(E)に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルベンテン-1等のポリオレ

フィン、ナイロン6、ナイロン6.6、MXD6（メタキシリレンジアミンとアジピン酸よりなるポリアミド）等のポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート、ポリスルホン、ポリジエン化合物（ポリブタジエン、ポリイソブレン等）等があげられる。蓋材として用いる場合には、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6、ナイロン6.6、MXD6、ポリプロピレンの二軸延伸フィルムが、良好な易開封性、印刷性、美観の点で好適であり、二軸延伸フィルムには、塩化ビニリデン共重合体をコーティングしていても良い。シートおよびフィルムからの熱成形および射出成形により得られるカップ、トレー、ボトル等や、ダイレクトプローボトル、ストレッチプローボトル等のプロー成形容器等の成形容器として用いる場合には、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリルが、良好な易開封性、成形容器の強度、美観の点で好適であり、基材（E）は複数層であっても良い。

【0024】本発明において、基材（E）に用いられる金属蒸着熱可塑性樹脂としては上記の熱可塑性樹脂に金属蒸着したものであり、金属蒸着したセルロース系フィルムおよび紙も採用可能である。金属蒸着としては、アルミニウム蒸着、金蒸着、銀蒸着、酸化アルミニウム蒸着、酸化珪素蒸着、酸化マグネシウム、インジウム-亜鉛酸化物蒸着等があげられるが、価格、ガスバリアー性の点でアルミニウム蒸着、酸化アルミニウム蒸着、酸化珪素蒸着が好適である。

【0025】金属蒸着層は、基材（E）のEVOH（D）側にあっても良く、反対側（外側）にあっても良いが、外側に配置する場合は、金属蒸着層を保護するために最外層を一層以上積層することが望ましい。

【0026】本発明において、基材（E）に用いられる金属箔としては、アルミニウム箔、鉄箔、ステンレススチール箔、金箔、銅箔等があげられるが、価格、美観、成形性の点でアルミニウム箔、鉄箔が好適である。

【0027】本発明において、基材（E）に用いられるセルロース系フィルムとしては、セロハン、防湿セロハン、塩化ビニリデン系共重合体をコートしたセロハン、セルロースアセテート等があげられるが、セロハン、塩化ビニリデン系共重合体をコートしたセロハンが好適である。

【0028】本発明では、紙、セルロース系フィルム、熱可塑性樹脂、金属蒸着熱可塑性樹脂、金属蒸着セルロース系フィルム、金属蒸着紙および金属箔より選ばれた少なくとも1種よりなる基材（E）と組成物（C）層およびEVOH（D）層よりなる（E）／（D）／（C）の構成の積層体を蓋材、成形容器等に用いる物であるが、基材（E）とEVOH（D）層を積層するには、公知の積層方法、例えばドライラミネート法、押出しラミネート法、共押出しラミネート法、共押出しコーティン

グ法等が採用可能である。また特公昭46-23911号公報や特開昭60-124661号公報等に述べられているように、EVOH（D）の水ーアルコール混合溶媒よりなる溶液を基材（E）にコーティングする方法も採用可能である。

【0029】ドライラミネート法や押出しラミネート法を採用する場合には、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン等を主鎖に持つ多価アルコールを主剤とし、イソシアネートを硬化剤とする二液硬化型の接着剤やアンカーコート剤の使用が好ましく、共押出しラミネート法を採用する場合には、（E）と（D）の間に十分な接着力が得られれば直接積層して良いが、十分な接着力が得られない場合には、接着性樹脂を用いる必要がある。共押出しコーティング法を採用する場合には、各層の接着性に応じ、適宜前記アンカーコート剤や接着性樹脂を用いる必要がある。

【0030】また、EVOH（D）層と組成物（C）層を積層するにも、公知の積層方法、例えばグラビアコーダー、リバースロールコーダー、スピンドルコーダー、ナイフコーダー、スプレーコーダー、ディッピング等の方法が採用可能である。

【0031】また、（E）／（D）／（C）の構成の積層体を積層する手順は、先ず（E）と（D）を積層し、次いで（C）を積層しても良いし、先ず（D）と（C）を積層し、次いで（E）を積層しても良い。また基材（E）の表面または裏面には印刷を施す事も、美観および商品価値を高めるうえで有用である。

【0032】本発明により得られる積層体は、ガスバリアー性に優れており、容器の開口部周縁部分にてシールしてなる密封容器の優れたガスバリアー性を確保する点からも、被着体となる成形容器または蓋材もガスバリアー性に優れている樹脂、金属箔、金属蒸着等が構成要素に含まれている事が望ましい。

【0033】被着体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルベンゼン等のポリオレフィン、ナイロン6、ナイロン6.6、MXD6等のポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリ（メタ）アクリレート、ポリブタジエン、ポリスルホン、ポリジエン化合物（ポリブタジエン、ポリイソブレン等）等があげられる。被着体がシートおよびフィルムからの熱成形および射出成形により得られるカップ、トレー、ボトル等や、ダイレクトプローボトル、ストレッチプローボトル等のプロー成形容器等の成形容器の場合には、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリルが、良好な易開封性、成形容器の強度、美観の点で好適であり、該成形容器は多層体であっても良い。被着体が蓋材の場合には、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6、ナイロン6.6、MXD6、ポリプロピレンの

二軸延伸フィルム、紙、セルロース系フィルム、金属箔が、良好な易開封性、印刷性、美観の点で好適であり、二軸延伸フィルム、紙およびセルロース系フィルムは、塩化ビニリデン共重合体をコーティングしていたり、金属蒸着されていても良く、もちろん多層体であっても良い。

【0034】本発明により得られる易開封性容器は、さくらんぼ、ミニトマト、シメジ、カット野菜、サラダ、アサリ、刺身、モズク等の生鮮食品類、八宝菜、焼壳、餃子、寿司、割子そば等の惣菜類、昆布、海苔、小魚等の佃煮類、大根、野沢菜、茄子、赤蕪、生姜、梅干し、らっきょう、キムチ等の漬物類、赤出し、白味噌、金山時味噌、もろみ等の味噌類、スライスハム、ベーコン、ウインナーソーセージ等の畜肉加工品類、笹蒲鉾、竹輪、ハンパン等の水産練製品類、苺ジャム、マーマレード等のジャム類類、豆腐、卵豆腐等の豆腐類、イクラ、鱈子、からし明太子等の魚卵加工品類、ところん、プリン、フルーツゼリー、ケーキ、キャンディー、チョコレート、ビスケット等のデザート類、白米、無洗米等の穀物類、縮緬雑魚、白子乾、鰹節削り節等の乾物類、海老フライ、焼壳、餃子等の冷凍食品類等を始めとする食品類、オーディオ部品、文具等の非食品類、医薬品類等に好適に用いられる。

【0035】以下実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれによってなんら限定を受けるものではない。なお部、%とあるのは、特に断りのない限りいずれも重量基準である。

【0036】なお評価方法は下記の通りであり、評価基準は次の通りである。

◎：極めて良好 ○：良好 △：やや不良
×：不良

【0037】(1) 内容物の保存性

密封に味噌を充填し、密封後、直射日光は当たらないが、反射光は十分当たる室内南側窓際に90日間静置。次いで開封し、味噌の色調、味について10名のパネラーにて判定、平均値をとった。

【0038】(2) 透明性

味噌を充填し、包装体の(E)、(D)、(C)層を透視し、その透視性を10名のパネラーにて判定、平均値をとった。

【0039】

【実施例】

実施例1

EVOH (D)層としてエチレン、酢酸ビニルエステルの共重合体をけん化して得た、エチレン含有量32モル%、酢酸ビニルエステル成分のけん化度99.5モル%の樹脂を、230℃で溶融押出しして、15μmの厚みの無延伸フィルムを得た。

【0040】基材 (E) として東レ(株)製のルミラーの50μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィ

ルムを選び、これにドライラミネート用接着剤として武田薬品工業(株)製のA-385、A-50を固形分として3g/m²で塗布し、80℃で溶剤を蒸発させた後に、前記EVOHフィルムを貼合わせ、40℃で3日エージングを行い、複合フィルムを得た。

【0041】ポリエステル溶媒溶液 (A) として、大日本インキ化学工業(株)製のポリエステル系ラッカーであるデイックシールA-930を、反応性イソシアネート系化合物 (B) として大日本インキ化学工業(株)製のKP-90を選び、(A)の固形分100重量部と(B)の固形分5重量部を、メチルエチルケトン、トルエン=1/1(重量比)の混合溶媒を用い、18重量%の溶液を調整し、直ちに該複合フィルムのEVOH面に固形分として2g/m²で塗布し、80℃で溶剤を蒸発させた後に、40℃で3日エージングを行い、組成物(C)層を形成させ、(E)、(D)、(C)の構成を有する積層体を得た。

【0042】被着体として(株)クラレ製のポリエチレンテレフタレート樹脂を用いたクラベットシートKS750Rの500μmのシートを用い、(株)安田精機製作所製のヒートシーラーを用い、圧力2kg/cm²、時間1秒、温度140℃で該積層体の(C)面と熱封緘した。(株)島津製作所製のオートグラフを用い熱封緘強度を測定したところ0.7kg/15mmと良好な易開封性を示した。

【0043】別途クラベットシートKS750Rの1mm厚さのシートより真空成形で容器を成形した。味噌を充填した後、上記積層体(蓋剤)と該容器の開口部周縁部をヒートシールして密封した。結果を表1に示す。

【0044】比較例1

実施例1において、ポリエステル溶媒溶液 (A) を、無水マレイン酸グラフト変性のエチレン-酢酸ビニル共重合体である三井石油化学工業(株)製のアドマーVF600(EVOHとPETやPS用の接着性樹脂)のトルエン溶液に変更した以外は、実施例1に準じて行い同様な積層体を得た。熱封緘強度は0.2kg/15mmしかなく、実施例1に比べ非常に劣っていた。結果を表1に示す。

【0045】比較例2

実施例1において、反応性イソシアネート系化合物(B)の固形分を0.1重量部に変更した以外は、実施例1に準じて行い同様な積層体を得た。熱封緘強度は0.1kg/15mm未満しかなく、実施例1に比べ非常に劣っていた。結果を表1に示す。

【0046】比較例3

実施例1において、反応性イソシアネート系化合物(B)の固形分を50重量部に変更した以外は、実施例1に準じて行い同様な積層体を得た。積層体のブロッキングが激しいだけでなく、熱封緘強度も0.3kg/15mmしかなく、実施例1に比べ非常に劣っていた。結

果を表2に示す。

【0047】比較例4

実施例1において、EVOH (D) 層としてエチレン含有量8.9モル%、酢酸ビニルエステル成分のけん化度9.2モル%の樹脂を、200°Cで溶融押出しした以外は、実施例1に準じて行い同様な積層体を得た。味噌の保存性は実施例1に比べ非常に劣っていた。結果を表2に示す。

【0048】実施例2

EVOH (D) 層としてエチレン、酢酸ビニルエステルの共重合体をけん化して得た、エチレン含有量4.4モル%、酢酸ビニルエステル成分のけん化度9.9.5モル%の樹脂を、220°Cで溶融押出しして、25μmの厚みの無延伸フィルムを得た。

【0049】基材 (E) として東レ (株) 製のルミラーの25μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを選び、これにドライラミネート用接着剤として武田薬品工業 (株) 製のA-385/A-50を固形分として3g/m²塗布し、80°Cで溶剤を蒸発させた後に、前記EVOHフィルムを貼合わせ、40°Cで3日エージングを行い、複合フィルムを得た。

【0050】ポリエステル溶媒溶液 (A) として、大日本インキ化学工業 (株) 製のポリエステル系ラッカーであるディックシールAX-56を、反応性イソシアネート系化合物 (B) として大日本インキ化学工業 (株) 製のKP-90を選び、溶媒としてメチルエチルケトン、トルエン=1/1 (重量比) の混合溶媒を用い、(A) の固形分100重量部と (B) の固形分4重量部に変更した以外は実施例1に準じて行い、同様な積層体を得た。熱封緘強度を測定したところ、1.5kg/15mmと良好な易開封性を示した。結果を表2に示す。

【0051】比較例5

実施例2において、組成物 (C) 層を、該溶媒に不溶の (株) クラレ製のクラベットシートKS750Rの200μmのシートに変更し、(E) / (D) 構成の複合フィルムにドライラミネート用接着剤として武田薬品工業 (株) 製のA-385/A-50を固形分として3g/m²塗布し、80°Cで溶剤を蒸発させた後に、複合フィルムを貼合わせ、40°Cで3日エージングを行い、実施例2に準じて同様な積層体を得た。熱封緘強度は3.2kg/15mmと大きく、易開封性は実施例2に比べ非常に劣っていた。結果を表3に示す。

【0052】実施例3

EVOH (D) 層としてエチレン、酢酸ビニルエステルの共重合体をけん化して得た、エチレン含有量4.4モル%、酢酸ビニルエステル成分のけん化度9.9.5モル%の樹脂を、基材 (E) として三菱油化 (株) 製のポリプロピレン樹脂MA-6を、三井石油化学工業 (株) 製の接着性ポリプロピレン樹脂アドマーQF550を介し、230°Cで共押出しして、EVOH (D) 層の厚み70

μm、アドマー層の厚み70μm、基材 (E) の厚み360μmの3層共押出し複合シートを得た。

【0053】ポリエステル溶媒溶液 (A) として、大日本インキ化学工業 (株) 製のポリエステル系ラッカーであるディックシールAX-56を、反応性イソシアネート系化合物 (B) として大日本インキ化学工業 (株) 製のKP-90を選び、(A) の固形分100重量部と (B) の固形分5重量部を、メチルエチルケトン、トルエン=1/1 (重量比) の混合溶媒を用い、25重量%の溶液を調整し、直ちに該複合シートのEVOH面に固形分として5g/m²塗布し、80°Cで溶剤を蒸発させた後に、40°Cで3日エージングを行い、組成物 (C) 層を形成させ、(E) / (D) / (C) の構成を有する積層体を得た。

【0054】被着体として、ユニチカ (株) 製のエンブレットKPWの12μmのポリ塩化ビニリデンコート二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを選び、これにドライラミネート用接着剤として武田薬品工業 (株) 製のA-385/A-50を固形分として3g/m²塗布し、80°Cで溶剤を蒸発させた後に、(株) クラレ製のクラベットシートKS750Rの200μmのシートを貼合わせ、40°Cで3日エージングを行い、複合フィルムを得た。(株) 安田精機製作所製のヒートシーラーを用い、圧力2kg/cm²、時間1秒、温度140°Cで該積層体の (C) 面と熱封緘した。(株) 島津製作所製のオートグラフを用い熱封緘強度を測定したところ1.5kg/15mmと良好な易開封性を示した。結果を表3に示す。

【0055】実施例4

EVOH (D) 層としてエチレン、酢酸ビニルエステルの共重合体をけん化して得た、エチレン含有量2.7モル%、酢酸ビニルエステル成分のけん化度9.9.5モル%の樹脂と、エチレン、酢酸ビニルエステルの共重合体をけん化して得た、エチレン含有量4.4モル%、酢酸ビニルエステル成分のけん化度9.9.5モル%の樹脂とを、240°Cで溶融共押出しして、それぞれの厚み15μm、合計30μmの厚みの2種2層の共押出し無延伸フィルムを得た。

【0056】基材 (E) として東レ (株) 製のルミラーの25μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを選び、これにドライラミネート用接着剤として武田薬品工業 (株) 製のA-385/A-50を固形分として3g/m²塗布し、80°Cで溶剤を蒸発させた後に、前記EVOHフィルムのエチレン含有量2.7モル%側に貼合わせ、40°Cで3日エージングを行い、複合フィルムを得た以外は、実施例1に準じて行い同様な積層体を得た。熱封緘強度を測定したところ1.2kg/15mmと良好な易開封性を示した。結果を表3に示す。

【0057】

【表1】

項目と単位	実施例1	比較例1	比較例2
(E) 基材材質	O P E T	O P E T	O P E T
厚み (μm)	50	50	50
(D) エチレン (モル%)	32	32	32
けん化度 (モル%)	99.5	99.5	99.5
厚み (μm)	15	15	15
(C) 組成物厚み (μm)	2	2	2
(A) 材質	P E S	E V A	P E S
メーカー	D I C	三井石化	D I C
商品名	A-930	V F 600	A-930
重量部	100	100	100
(B) 材質	N C O	N C O	N C O
メーカー	D I C	D I C	D I C
商品名	K P - 90	K P - 90	K P - 90
重量部	5	5	0.1
被着体材質	P E T	P E T	P E T
易開封性 (kg / 15mm)	0.7	0.2	0.1未満
保存性	◎	◎	◎
透明性	◎	◎	◎

O P E T…二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム

P E T…無延伸ポリエチレンテレフタレートシート P E S…ポリエステル

E V A…無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体

N C O…反応性イソシアネート化合物 D I C…大日本インキ化学工業(株)

三井石化…三井石油化学工業(株)

項目と単位	比較例3	比較例4	実施例2
(E) 基材材質	O P E T	O P E T	O P E T
厚み (μm)	50	50	25
(D) エチレン (モル%)	32	89	44
けん化度 (モル%)	99.5	92	99.5
厚み (μm)	15	15	25
(C) 組成物厚み (μm)	2	2	3
(A) 材質	P E S	P E S	P E S
メーカー	D I C	D I C	D I C
商品名	A-930	A-930	A X-56
重量部	100	100	100
(B) 材質	N C O	N C O	N C O
メーカー	D I C	D I C	D I C
商品名	K P-90	K P-90	K P-90
重量部	50	5	5
被着体材質	P E T	P E T	P E T
易開封性 (kg/15mm)	0.3	0.6	1.5
保存性	◎	×	◎
透明性	◎	◎	◎

O P E T…二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム

P E T…無延伸ポリエチレンテレフタレートシート P E S…ポリエステル

N C O…反応性イソシアネート化合物 D I C…大日本インキ化学工業(株)

【0059】

【表3】

項目と単位	比較例 5	実施例 3	実施例 4
(E) 基材材質	O P E T	P P	O P E T
厚み (μm)	25	430	25
(D) エチレン (モル%)	44	44	27 44
けん化度 (モル%)	99.5	99.5	99.5
厚み (μm)	25	70	15 15
(C) 組成物厚み (μm)	200	5	2
(A) 材質	P E T	P E S	P E S
メーカー	(株) クラレ	D I C	D I C
商品名	クラベット	A X - 56	A - 930
重量部	100	100	100
(B) 材質		N C O	N C O
メーカー		D I C	D I C
商品名		K P - 90	K P - 90
重量部		5	5
被着体材質	P E T	P E T	P E T
易開封性 (kg / 15mm)	3.2	1.5	1.2
保存性	◎	◎	◎
透明性	◎	○	◎

O P E T … 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム

P P … ポリプロピレン P E T … 無延伸ポリエチレンテレフタレートシート

P E S … ポリエステル N C O … 反応性イソシアネート化合物

D I C … 大日本インキ化学工業 (株)

【0060】

【発明の効果】以上説明したように本発明の積層体を用いた蓋材および容器は、易開封性、内容物の保存性およ

び透視性に優れ、かつ安価であり、各種食品、医薬品、非食品に好適に適用できる。

フロントページの続き

(51) Int. C1. 5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 3 2 B 27/10

7258 - 4 F

27/36

B 6 5 D 1/09

1/02

C 7445 - 3 E